

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of :
Yoshitaka MORIMOTO et al. :
Serial No. NEW : **Attn: APPLICATION BRANCH**
Filed August 6, 2003 : Attorney Docket No. 2003_1044A

PRODUCTION PROCESS FOR
SILSESQUIOXANE DERIVATIVE AND
SILSESQUIOXANE DERIVATIVE

THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED
TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE
FEES FOR THIS PAPER TO DEPOSIT
ACCOUNT NO. 23-0975

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

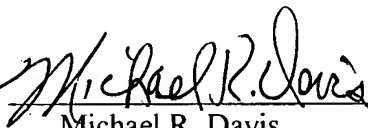
Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2002-228914, filed August 6, 2002, and Japanese Patent Application No. 2003-129349, filed May 7, 2003, as acknowledged in the Declaration of this application.

Certified copies of said Japanese Patent Applications are submitted herewith.

Respectfully submitted,

Yoshitaka MORIMOTO et al.

By 

Michael R. Davis
Registration No. 25,134
Attorney for Applicants

MRD/abm
Washington, D.C. 20006-1021
Telephone (202) 721-8200
Facsimile (202) 721-8250
August 6, 2003

CS5109US

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月 6日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-228914

[ST.10/C]:

[JP2002-228914]

出 願 人

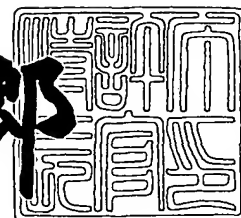
Applicant(s):

チッソ株式会社

2003年 6月 2日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3041753

【書類名】 特許願

【整理番号】 770029

【提出日】 平成14年 8月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 77/06
C08G 77/38
C08G 77/42

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川 5 - 1 チッソ株式会社 横
 浜研究所内

 【氏名】 森本 芳孝

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川 5 - 1 チッソ株式会社 横
 浜研究所内

 【氏名】 渡辺 健一

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川 5 - 1 チッソ株式会社 横
 浜研究所内

 【氏名】 大竹 伸昌

【特許出願人】

 【識別番号】 000002071

 【氏名又は名称】 チッソ株式会社

 【代表者】 後藤 舜吉

 【電話番号】 03-3534-9826

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 012276

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

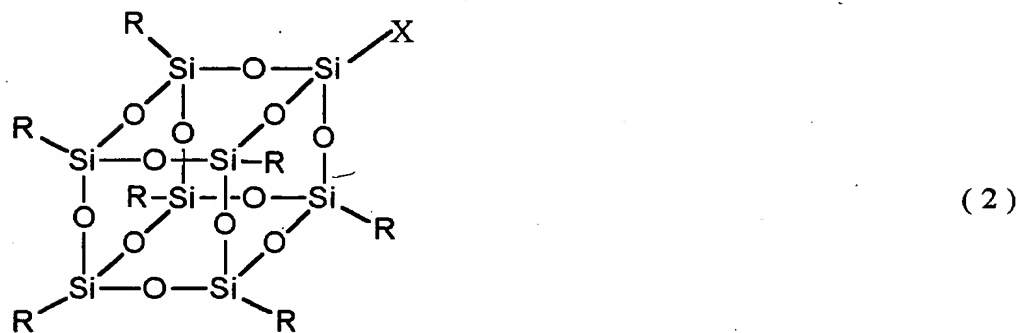
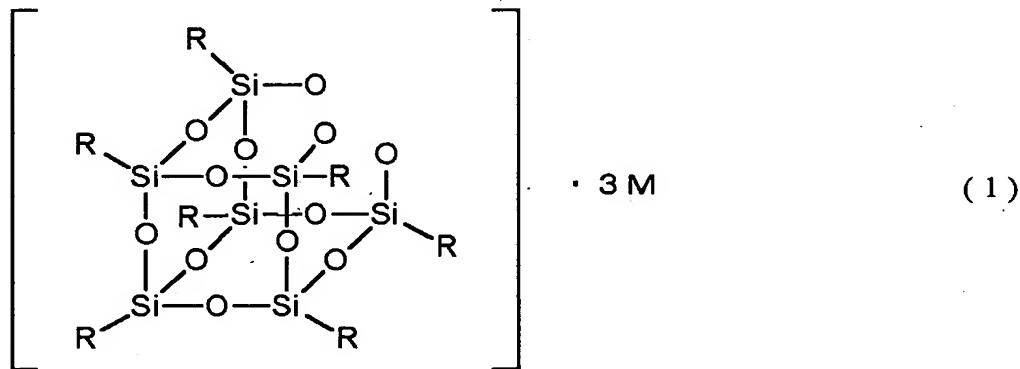
【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シルセスキオキサン誘導体の製造方法およびシルセスキオキサン誘導体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)で示されるケイ素化合物を用いることを特徴とする式(2)で示されるシルセスキオキサン誘導体の製造方法。



式(1)において、7個のRは、水素、アルキル、置換または非置換のアリール、および置換または非置換のアリールアルキルの群からそれぞれ独立して選択される基であり、Mはアルカリ金属原子である。このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。そして、このアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

式(2)において、Rは式(1)中のRと同一であり、Xは水素、塩素、官能基、または官能基を有する基である。

【請求項2】式(1)で示されるケイ素化合物と式(3)で示されるケイ素化合物とを反応させることを特徴とする、請求項1に記載の製造方法。



式(3)中のXは、式(2)中のXと同一である。

【請求項3】請求項1に記載の式(1)中の7個のRが、水素、炭素数1～45のアルキル、置換または非置換のアリール、および置換または非置換のアリールアルキルの群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項1または2に記載の製造方法。

但し、この炭素数1～45のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

このアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【請求項4】請求項1に記載の式(1)中の7個のRが、水素、および任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい炭素数1～30のアルキルの群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項5】請求項1に記載の式(1)中の7個のRが、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい炭素数1～20のアルケニル、および炭素数1～20のアルキルにおいて任意の $-\text{CH}_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基の群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項6】請求項1に記載の式(1)中の7個のRが、ナフチル、および任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよいフェニルの群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項1または2に記載の製造方法。

但し、この炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。

【請求項7】請求項1に記載の式(1)中の7個のRが、ベンゼン環の任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～12のアルキルで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項1または2に記載の製造方法。

但し、この炭素数1～12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～12であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【請求項8】請求項1に記載の式(1)中の7個のRが、炭素数1～8のアルキル、フェニル、ナフチル、およびフェニルアルキルの群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項1または2に記載の製造方法。

但し、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられて

よい。

【請求項 9】 請求項 1 に記載の式 (1) 中の 7 個の R が、炭素数 1～8 のアルキル、フェニル、ナフチルおよびフェニルアルキルの群から選択される同一の基である、請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

但し、炭素数 1～8 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

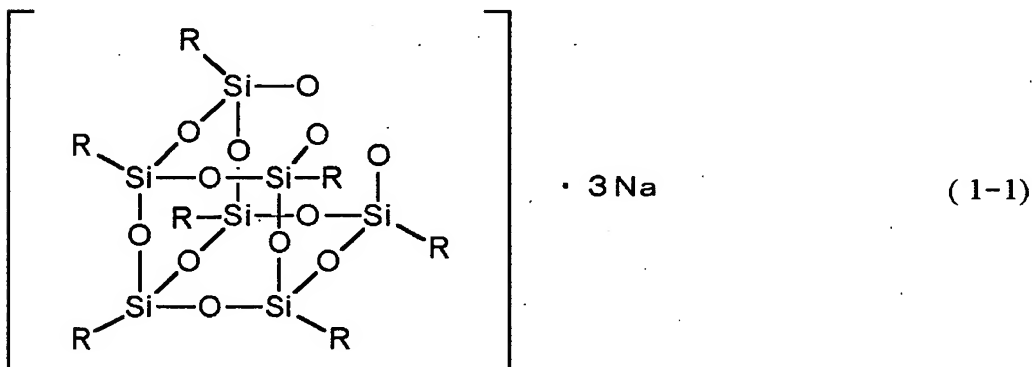
フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数 1～4 のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

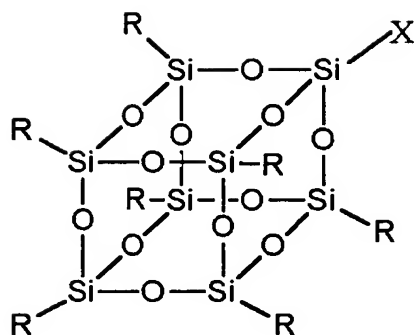
フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は 1～8 であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。

【請求項 10】 請求項 1 に記載の式 (1) 中の 7 個の R が、フェニル、ナフチルおよびフェニルアルキルの群から選択される同一の基である、請求項 9 に記載の製造方法。

【請求項 11】 請求項 1 に記載の式 (1) 中の M が Na である、請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 12】 式 (1-1) で示されるケイ素化合物を原料として用いる反応によって得られる、式 (2) で示されるシルセスキオキサン誘導体。



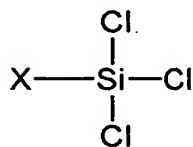


(2)

式(1-1)において、7個のRは、水素、アルキル、置換または非置換のアリール、および置換または非置換のアリールアルキルの群からそれぞれ独立して選択される基である。このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。このアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。

式(2)において、Rは式(1-1)中のRと同一であり、Xは水素、塩素、官能基、または官能基を有する基である。

【請求項13】式(1-1)で示されるケイ素化合物を用い、これに式(3)で示されるケイ素化合物を反応させることによって得られる、請求項12に記載のシルセスキオキサン誘導体。



(3)

式(3)中のXは、式(2)中のXと同一である。

【請求項14】請求項12に記載の式(1-1)中の7個のRが、水素、炭素数1~45のアルキル、置換または非置換のアリール、および置換または非置換のアリールアルキルの群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項12または13に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、炭素数1～45のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

アリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【請求項15】請求項12に記載の式(1-1)中の7個のRが、水素、および任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい炭素数1～30のアルキルの群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項12または13に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【請求項16】請求項12に記載の式(1-1)中の7個のRが、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい炭素数1～20のアルケニル、および炭素数1～20のアルキルにおいて任意の $-\text{CH}_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基の群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項12または13に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【請求項17】請求項12に記載の式(1-1)中の7個のRが、ナフチル、および任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよいフェニルの群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項12または13に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。

【請求項18】請求項12に記載の式(1-1)中の7個のRが、ベンゼン環の任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～12のアルキルで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項12または13に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、炭素数1～12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられ

てもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。

【請求項19】請求項12に記載の式(1-1)中の7個のRが、炭素数1～8のアルキル、フェニル、ナフチル、およびフェニルアルキルの群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項12または13に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。

【請求項20】請求項12に記載の式(1-1)中の7個のRが、炭素数1～8のアルキル、フェニル、ナフチルおよびフェニルアルキルの群から選択される同一の基である、請求項12または13に記載のシルセスキオキサン誘導体。但し、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。

【請求項 2 1】請求項 1 2 に記載の式 (1 - 1) 中の 7 個の R が、フェニル、ナフチルおよびフェニルアルキルの群から選択される同一の基である、請求項 2 0 に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【請求項 2 2】式 (2) において、7 個の R が置換または非置換のアリールの群から選択される同一の基であり、X が水素である、請求項 1 2 に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【請求項 2 3】式 (2) において、7 個の R が置換または非置換のアリールの群から選択される同一の基であり、X が炭素数 2 ～ 1 0 のシアノアルキルまたはこのシアノアルキルを有する基である、請求項 1 2 に記載のシルセスキオキサン誘導体。

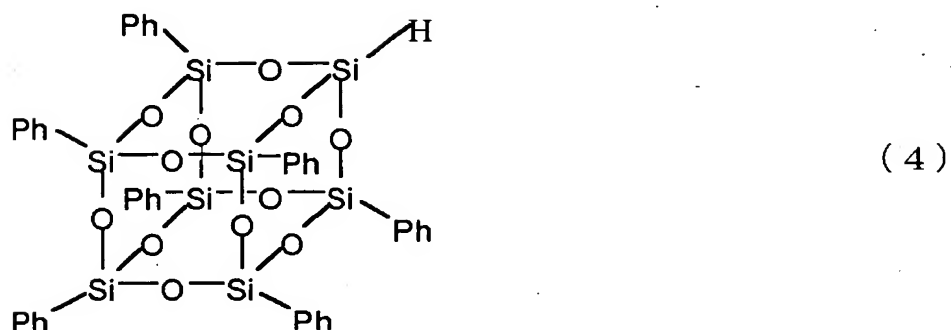
【請求項 2 4】式 (2) において、7 個の R が置換または非置換のアリールの群から選択される同一の基であり、X が炭素数 2 ～ 1 0 のクロロアルキルまたはこのクロロアルキルを有する基である、請求項 1 2 に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【請求項 2 5】式 (2) において、7 個の R が置換または非置換のアリールの群から選択される同一の基であり、X が水酸基を有する基である、請求項 1 2 に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【請求項 2 6】式 (2) において、7 個の R が置換または非置換のアリールの群から選択される同一の基であり、X が炭素数 2 ～ 1 0 のアルケニルである、請求項 1 2 に記載のシルセスキオキサン誘導体。

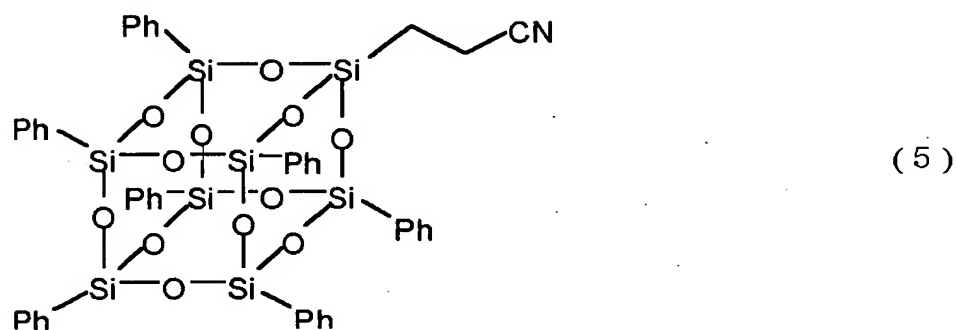
【請求項 2 7】式 (2) において、7 個の R が置換または非置換のアリールの群から選択される同一の基であり、X がオキセタン環を有する基である、請求項 1 2 に記載のシルセスキオキサン誘導体。

【請求項 28】式 (4) で示されるシルセスキオキサン誘導体。



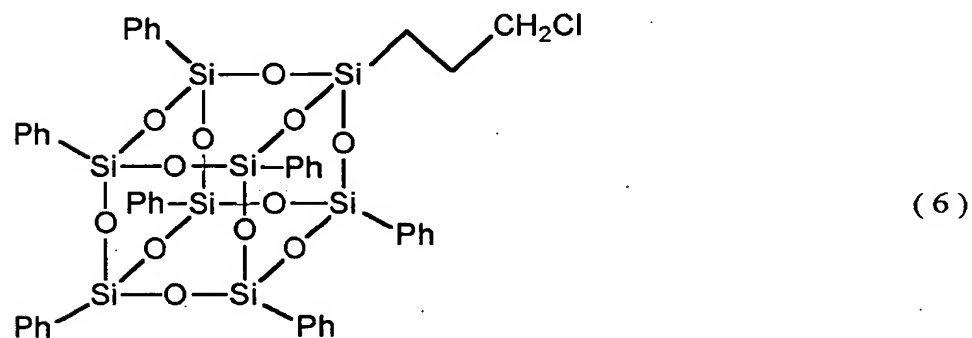
式 (4) 中の Ph はフェニルである。

【請求項 29】式 (5) で示されるシルセスキオキサン誘導体。



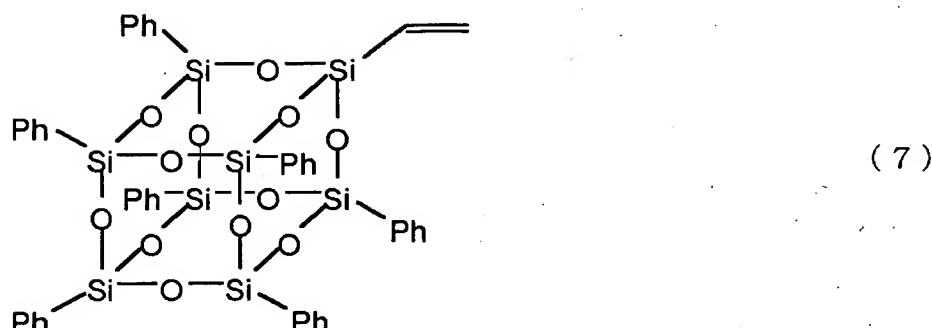
式 (5) 中の Ph はフェニルである。

【請求項 30】式 (6) で示されるシルセスキオキサン誘導体。



式 (6) 中の Ph はフェニルである。

【請求項 31】式 (7) で示されるシルセスキオキサン誘導体。



式 (7) 中の Ph はフェニルである。

【請求項 32】請求項 26、27 および 31 のいずれか 1 項に記載のシルセスキオキサン誘導体の単独重合体または共重合体。

【請求項 33】請求項 22 または 28 に記載のシルセスキオキサン誘導体の共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

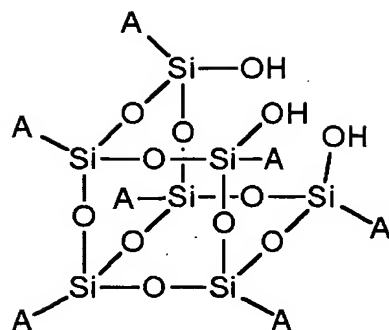
【発明の属する技術分野】

本発明は官能基を有するシルセスキオキサン誘導体の製造方法、およびこの製造方法によって得られる新規なシルセスキオキサン誘導体に関する。

【0002】

【従来の技術】

シルセスキオキサン誘導体は、その優れた耐熱性や耐候性を利用して、例えば熱可塑性樹脂用の改質剤、層間絶縁膜、封止材料、難燃剤、塗料添加剤などとしての利用が期待されている。シルセスキオキサンに種々の官能基を導入する試みは、以前から行われている。例えば、米国特許第 5484867 号公報には、下記のような Si-OH を有する化合物を合成したのち、これとクロロシラン類との反応により種々の官能基を導入する方法が開示されている。



(a)

式 (a) 中の 7 個の A は、水素、メチル、エチル、2-メチルプロピル、シクロヘキシル、シクロペンチル、フェニル、ビニルヘキシル等から選択される同一の基である。

【0003】

式 (a) で示される化合物は、クロロシランを加水分解し、さらに熟成させることにより合成できる。例えば、カリフォルニア大学の Frank J. Feher らにより、シクロペンチルトリクロロシランを水-アセトン混合溶剤中で、室温下または還流温度下で反応させ、さらに 2 週間熟成させる方法が開示されている (オーガノメタリックス (Organometallics), 10, 2526-2528 (1991)、ケミカル ユーロピアン ジャーナル (Chem. Eur. J.), 3, No. 6, 900-903 (1997))。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし工業的に利用するためには、このような公知の技術よりも、より短時間に、より副生成物が少なく、そしてより高い収率で式 (a) で示される化合物を製造できることが好ましい。また、式 (a) で示される化合物とクロロシランとの反応により官能基を導入する方法には、副成する塩化水素を処理しなければならないという、工業上の難点がある。本発明の目的は、上記の問題点を解決するために、官能基含有シルセスキオキサン誘導体の新規な合成方法を提供することであり、この方法によって得られる新規な化合物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

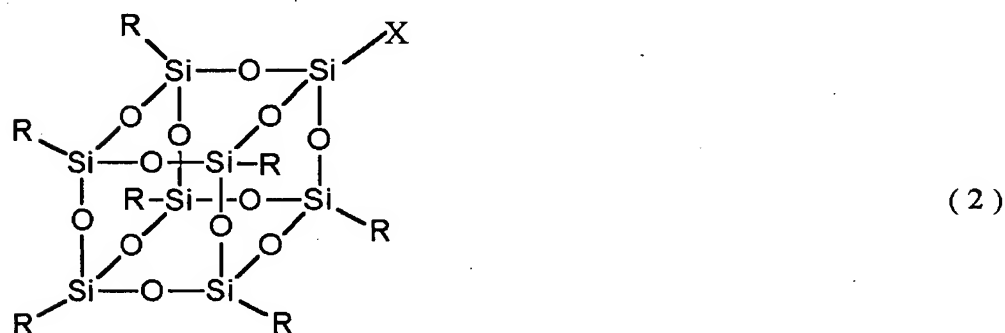
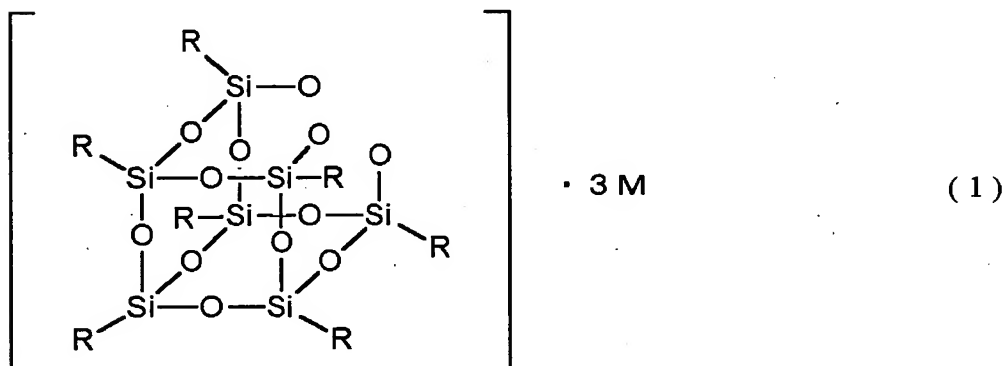
本発明者らは、上記の目的を達成するために利用できる中間体として、後述の式 (1) で示される新規なケイ素化合物を見だし、特願 2001-15040

8および特願2001-196154として出願した。本発明の製造方法は、式(1)で示されるケイ素化合物を中間体として用いることを特徴とし、公知技術と比較して、より反応性が高く、副成物の生成が少ない方法である。そして、本発明の製造方法により、新規なシルセスキオキサン誘導体が提供される。なお、式(1)で示されるケイ素化合物は、前記のFeherらの方法では合成することができない。式(1)で示される化合物を用いて式(2)で示されるケイ素化合物を合成した例も知られていない。本発明は、式(1)で示される化合物を用いて、少ない手順で式(2)で示される化合物を合成する新規な方法である。

【0006】

本発明は、下記の構成を有する。

[1] 式(1)で示されるケイ素化合物を用いることを特徴とする式(2)で示されるシルセスキオキサン誘導体の製造方法。



式(1)において、7個のRは、水素、アルキル、置換または非置換のアリール、および置換または非置換のアリールアルキルの群からそれぞれ独立して選択

される基であり、Mはアルカリ金属原子である。このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。そして、このアリアルアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

式(2)において、Rは式(1)中のRと同一であり、Xは水素、塩素、官能基、または官能基を有する基である。

[2] 式(1)で示されるケイ素化合物と式(3)で示されるケイ素化合物とを反応させることを特徴とする、[1]項に記載の製造方法。



式(3)中のXは、式(2)中のXと同一である。

[3] [1]項に記載の式(1)中の7個のRが、水素、炭素数1~45のアルキル、置換または非置換のアリアル、および置換または非置換のアリアルアルキルの群からそれぞれ独立して選択される基である、[1]または[2]項に記載の製造方法。

但し、この炭素数1~45のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

このアリアルアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

[4] [1]項に記載の式(1)中の7個のRが、水素、および任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい炭素数1~30のアルキルの群からそれぞれ独立して選択される基である、[1]または[2]項に記載の製造方法。

〔5〕〔1〕項に記載の式（1）中の7個のRが、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい炭素数1～20のアルケニル、および炭素数1～20のアルキルにおいて任意の $-\text{CH}_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基の群からそれぞれ独立して選択される基である、〔1〕または〔2〕項に記載の製造方法。

〔6〕〔1〕項に記載の式（1）中の7個のRが、ナフチル、および任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよいフェニルの群からそれぞれ独立して選択される基である、〔1〕または〔2〕項に記載の製造方法。

但し、この炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。

〔7〕〔1〕項に記載の式（1）中の7個のRが、ベンゼン環の任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～12のアルキルで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群からそれぞれ独立して選択される基である、〔1〕または〔2〕項に記載の製造方法。

但し、この炭素数1～12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～12であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

〔8〕〔1〕項に記載の式（1）中の7個のRが、炭素数1～8のアルキル、フェニル、ナフチル、およびフェニルアルキルの群からそれぞれ独立して選択される基である、〔1〕または〔2〕項に記載の製造方法。

但し、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数 1～4 のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は 1～8 であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。

[9] [1] 項に記載の式 (1) 中の 7 個の R が、炭素数 1～8 のアルキル、フェニル、ナフチルおよびフェニルアルキルの群から選択される同一の基である、[1] または [2] 項に記載の製造方法。

但し、炭素数 1～8 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

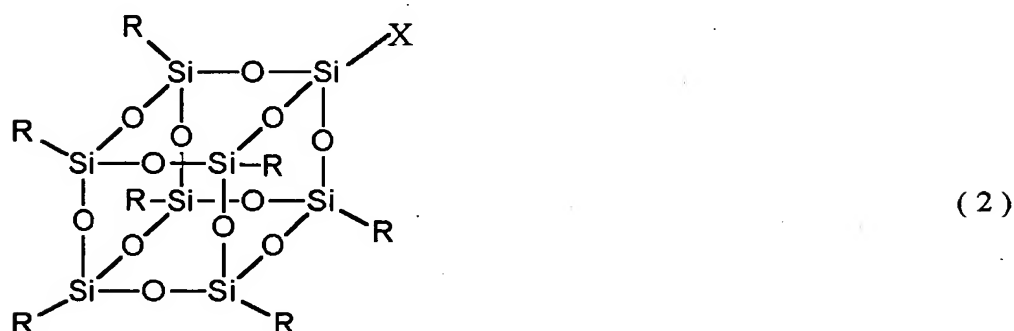
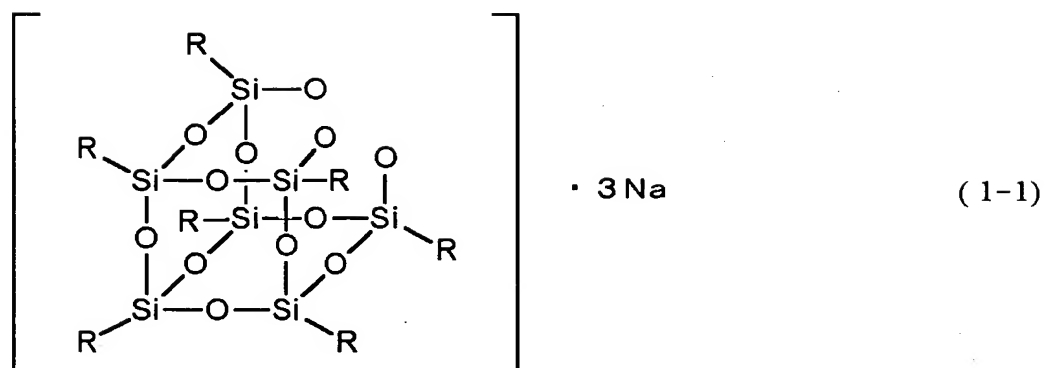
フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数 1～4 のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は 1～8 であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。

[10] [1] 項に記載の式 (1) 中の 7 個の R が、フェニル、ナフチルおよびフェニルアルキルの群から選択される同一の基である、[9] 項に記載の製造方法。

[11] [1] 項に記載の式 (1) 中の M が Na である、[1] ～ [10] のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[12] 式 (1-1) で示されるケイ素化合物を原料として用いる反応によって得られる、式 (2) で示されるシルセスキオキサン誘導体。



式(1-1)において、7個のRは、水素、アルキル、置換または非置換のアリール、および置換または非置換のアリールアルキルの群からそれぞれ独立して選択される基である。このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。このアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。

式(2)において、Rは式(1-1)中のRと同一であり、Xは水素、塩素、官能基、または官能基を有する基である。

[13] 式(1-1)で示されるケイ素化合物を用い、これに式(3)で示されるケイ素化合物を反応させることによって得られる、[12]項に記載のシルセスキオキサン誘導体。



式(3)中のXは、式(2)中のXと同一である。

[14] [12] 項に記載の式(1-1)中の7個のRが、水素、炭素数1~45のアルキル、置換または非置換のアリール、および置換または非置換のアリールアルキルの群からそれぞれ独立して選択される基である、[12] または [13] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、炭素数1~45のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

アリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

[15] [12] 項に記載の式(1-1)中の7個のRが、水素、および任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい炭素数1~30のアルキルの群からそれぞれ独立して選択される基である、[12] または [13] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

[16] [12] 項に記載の式(1-1)中の7個のRが、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい炭素数1~20のアルケニル、および炭素数1~20のアルキルにおいて任意の $-\text{CH}_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基の群からそれぞれ独立して選択される基である、[12] または [13] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

[17] [12] 項に記載の式(1-1)中の7個のRが、ナフチル、および任意の水素がハロゲンまたは炭素数1~10のアルキルで置き換えられてもよいフェニルの群からそれぞれ独立して選択される基である、[12] または [13] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、炭素数 1 ～ 1 0 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。

[18] [12] 項に記載の式 (1-1) 中の 7 個の R が、ベンゼン環の任意の水素がハロゲンまたは炭素数 1 ～ 1 2 のアルキルで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群からそれぞれ独立して選択される基である、[12] または [13] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、炭素数 1 ～ 1 2 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。

[19] [12] 項に記載の式 (1-1) 中の 7 個の R が、炭素数 1 ～ 8 のアルキル、フェニル、ナフチル、およびフェニルアルキルの群からそれぞれ独立して選択される基である、[12] または [13] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、炭素数 1 ～ 8 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数 1 ～ 4 のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は 1 ～ 8 であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。

[20] [12] 項に記載の式 (1-1) 中の 7 個の R が、炭素数 1 ～ 8 のアルキル、フェニル、ナフチルおよびフェニルアルキルの群から選択される同一の基である、[12] または [13] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

但し、炭素数 1 ～ 8 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、また

はシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の CH_2 は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。

[21] [12] 項に記載の式(1-1)中の7個のRが、フェニル、ナフチルおよびフェニルアルキルの群から選択される同一の基である、[20] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

[22] 式(2)において、7個のRが置換または非置換のアリールの群から選択される同一の基であり、Xが水素である、[12] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

[23] 式(2)において、7個のRが置換または非置換のアリールの群から選択される同一の基であり、Xが炭素数2～10のシアノアルキルまたはこのシアノアルキルを有する基である、[12] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

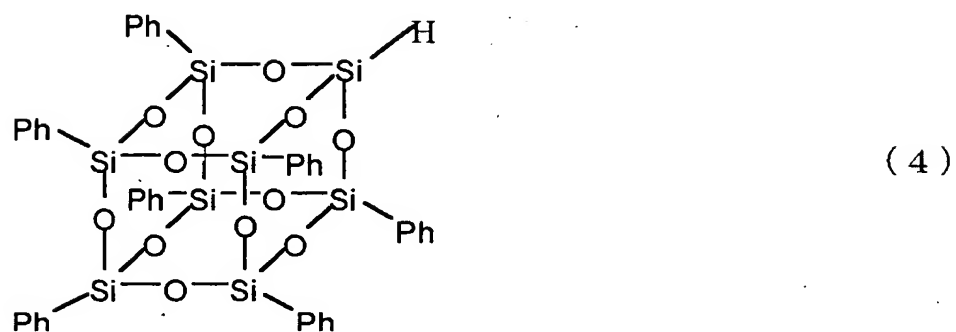
[24] 式(2)において、7個のRが置換または非置換のアリールの群から選択される同一の基であり、Xが炭素数2～10のクロロアルキルまたはこのクロロアルキルを有する基である、[12] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

[25] 式(2)において、7個のRが置換または非置換のアリールの群から選択される同一の基であり、Xが水酸基を有する基である、[12] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

[26] 式(2)において、7個のRが置換または非置換のアリールの群から選択される同一の基であり、Xが炭素数2～10のアルケニルである、[12] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

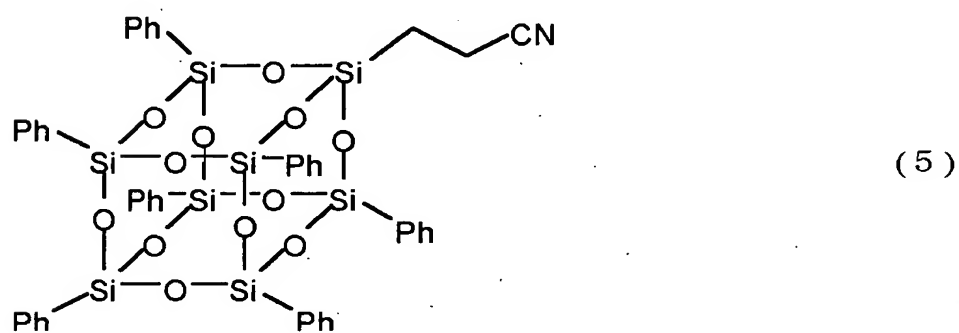
[27] 式(2)において、7個のRが置換または非置換のアリールの群から選択される同一の基であり、Xがオキセタン環を有する基である、[12] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体。

[28] 式 (4) で示されるシルセスキオキサン誘導体。



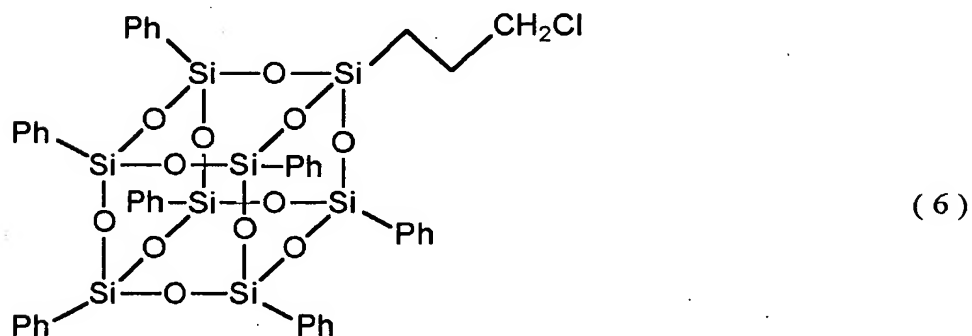
式 (4) 中の Ph はフェニルである。

[29] 式 (5) で示されるシルセスキオキサン誘導体。



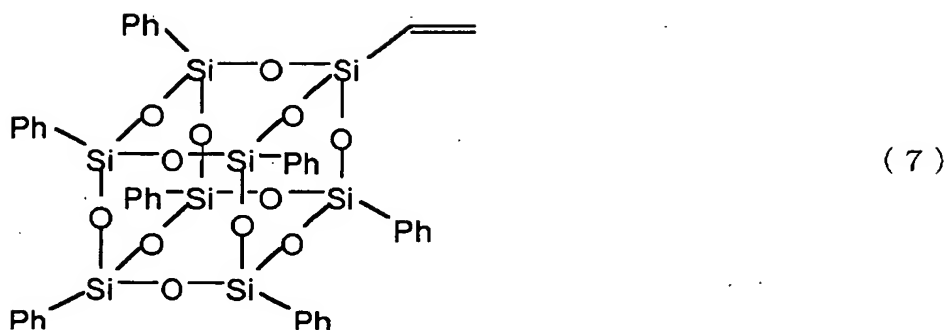
式 (5) 中の Ph はフェニルである。

[30] 式 (6) で示されるシルセスキオキサン誘導体。



式 (6) 中の Ph はフェニルである。

[31] 式 (7) で示されるシルセスキオキサン誘導体。



式 (7) 中の Ph はフェニルである。

[32] [26]、[27] および [31] のいずれか 1 項項に記載のシルセスキオキサン誘導体の単独重合体または共重合体。

[33] [22] または [28] 項に記載のシルセスキオキサン誘導体の共重合体。

【0007】

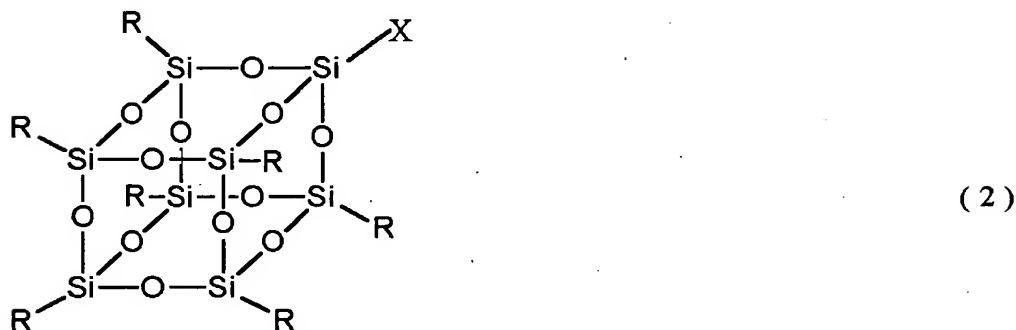
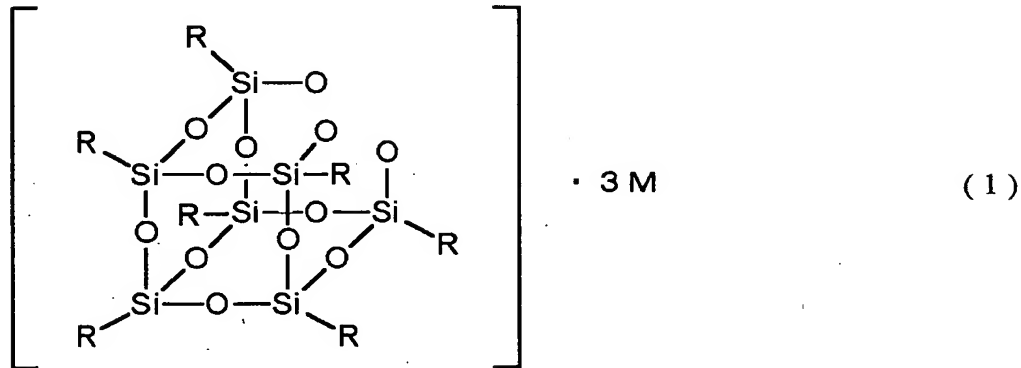
【発明の実施の形態】

以下の説明では、式 (1) で示されるケイ素化合物を化合物 (1) と表記することがある。式 (2) で示されるシルセスキオキサン誘導体を P S Q 誘導体 (2) と表記することがある。式 (3) で示されるケイ素化合物を化合物 (3) と表記することがある。本発明中のアルキルおよびアルキレンは、いずれの場合も直鎖の基であってもよく、分岐された基であってもよい。このことは、これらの基において任意の水素がハロゲンや環式の基などと置き換えられた場合も、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、シクロアルケニレンなどで置き換えられた場合も同様である。本発明で用いる「任意の」は、位置のみならず個数も任意であることを示す。そして、個数が複数であるときには、それぞれ異なる基で置き換えられてもよい。例えば、アルキルにおいて 2 個の $-CH_2-$ が $-O-$ と $-CH=CH-$ で置き換えられる場合には、アルコキシアルケニルまたはアルケニルオキシアルキルを示すことになる。この場合中の、アルコキシ、アルケニレン、アルケニルおよびアルキレンのいずれの基も、直鎖の基であってもよく、分岐された基であってもよい。但し、本発明において、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられると記述するときには、連続する複数の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられることはなく、ケイ素原子に結合する $-CH_2-$ が

〇で置き換えられることもない。

【0008】

P S Q 誘導体 (2) に関する本発明の製造方法は、化合物 (1) を用いることを特徴とする。



【0009】

化合物 (1) は、3 官能の加水分解性基を有するケイ素化合物を、アルカリ金属水酸化物の存在下、含酸素有機溶剤中で加水分解し重縮合させることにより、容易にしかも収率よく製造することができる。化合物 (1) およびその製造方法は、特願 2001-150408 および特願 2001-196154 として出願された。本発明の製造方法は、この化合物 (1) を合成することに成功したことによって可能となった方法である。即ち、化合物 (1) に化合物 (3) を反応させることによって、化合物 (3) 中の X が導入された P S Q 誘導体 (2) を容易に合成することができるようになった。X は、前述のように水素、官能基または官能基を有する基である。本発明の製造方法は非常に簡単な方法であり、これに

よって非常に多くの官能基をかご型シルセスキオキサンに導入することが可能になった。なお、化合物(3)は塩素化物であるが、他のハロゲン化物でもよい。



【0010】

化合物(1)と化合物(3)との反応には、有機溶剤を用いることが好ましい。即ち、化合物(1)を有機溶剤と混合し、この混合物に化合物(3)を滴下することにより、アルカリ金属の塩化物を副成しながら反応が進行する。反応終了後に水を加えて、前記塩化物を溶解するとともに、未反応の化合物(3)を加水分解する。この後、有機層を分取し蒸留などにより溶剤を除去することによって、PSQ誘導体(2)を得ることができる。溶剤を除去するに先立って、水洗し、脱水剤で乾燥することにより、純度の高い化合物を得ることができる。導入された官能基が水と反応する基である場合には、濾過によって塩化物を除いた後に、蒸留によって未反応の化合物(3)と有機溶剤を除けばよい。どちらの場合も、必要に応じて再結晶を行うことにより純度を向上させることができる。

【0011】

反応時に用いる前記の溶剤は、反応の進行を阻害するものでなければ特に制限はない。好ましい溶剤は、ヘキサンやヘプタンなどの脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、THF、ジオキサンなどのエーテル類、塩化メチレン、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素類、酢酸エチルなどのエステル類などである。これらの溶剤は単独で用いても、その複数を組み合わせて用いてもよい。より好ましい溶剤はエーテル類であり、THFが最も好ましい。また、化合物(3)と反応する水などの含有量が極力少ない溶剤を用いることが好ましい。

【0012】

溶剤に混合するときの化合物(1)の好ましい割合は、溶剤の重量に基づいて0.05～50重量%である。反応の進行を阻害するほど副成塩の濃度が高くな

らないようにするための範囲は、50重量%以下である。また、コストに悪影響を与えるほど容積効率を悪くしないための範囲は、0.05重量%以上である。そして、より好ましい割合は、1重量%から10重量%である。化合物(3)の使用量は、化合物(1)に対して等モル以上用いること以外に制限はないが、後処理工程を考慮すると、大過剰に用いることは望ましくない。反応温度は室温でもよく、反応を促進させるために必要に応じて加熱してもよい。または、反応による発熱または好ましくない反応等を制御する目的で、必要に応じて冷却してもよい。

【0013】

この反応は、トリエチルアミン等のアミノ基を有する化合物または塩基性を示す有機化合物を添加することによって、容易に促進させることができる。トリエチルアミン等の添加量は反応を容易に進行させることができれば特に制限はないが、トリエチルアミンの場合を例示すれば、溶剤の重量に基づいて0.005～10重量%程度が好ましく、より好ましくは0.01～3重量%である。

【0014】

式(1)において、7個のRは、水素、アルキル、置換または非置換のアリール、および置換または非置換のアリールアルキルの群からそれぞれ独立して選択される基である。すべてのRが同じ1つの基であることが好ましいが、異なる2つ以上の基で構成されていてもよい。7個のRが異なる基で構成される場合の例は、2つ以上のアルキルで構成される場合、2つ以上のアリールで構成される場合、2つ以上のアラルキルで構成される場合、水素と少なくとも1つのアリールとで構成される場合、少なくとも1つのアルキルと少なくとも1つのアリールとで構成される場合、少なくとも1つのアルキルと少なくとも1つのアラルキルとで構成される場合、少なくとも1つのアリールと少なくとも1つのアラルキルとで構成される場合などである。これらの例以外の組み合わせでもよい。少なくとも2つの異なるRを有する化合物(1)は、これを製造する際に2つ以上の原料を用いることにより得ることができる。この原料については後に述べる。

【0015】

Rがアルキルであるとき、その炭素数は1～45である。好ましい炭素数は1

～30である。より好ましい炭素数は1～8である。そして、その任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。アルキルの好ましい例は、炭素数1～30の非置換のアルキル、炭素数2～29のアルコキシアルキル、炭素数1～8のアルキルにおいて1個の $-\text{CH}_2-$ がシクロアルキレンで置き換えられた基、炭素数2～20のアルケニル、炭素数2～20のアルケニルオキシアルキル、炭素数2～20のアルキルオキシアルケニル、炭素数1～8のアルキルにおいて1個の $-\text{CH}_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基、これらの基において任意の水素がフッ素で置き換えられた基などである。シクロアルキレンおよびシクロアルケニレンの好ましい炭素数は、3～8である。

【0016】

炭素数1～30の非置換のアルキルの例は、メチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、2-メチルプロピル、1, 1-ジメチルエチル、ペンチル、ヘキシル、1, 1, 2-トリメチルプロピル、ヘプチル、オクチル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシル、ドコシル、トリアコンチルなどである。炭素数1～30のフッ素化アルキルの例は、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナデカフルオロヘキシル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル、パーフルオロ-1H, 1H, 2H, 2H-ドデシル、パーフルオロ-1H, 1H, 2H, 2H-テトラデシルなどである。炭素数2～29のアルコキシアルキルの例は、3-メトキシプロピル、メトキシエトキシウンデシル、3-ヘプタフルオロイソプロポキシプロピルなどである。炭素数1～8のアルキルにおいて1個の $-\text{CH}_2-$ がシクロアルキレンで置き換えられた基の例は、シクロヘキシルメチル、アダマンタンエチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-ビスシクロヘプチル、シクロオクチルなどである。シクロヘキシルは、メチルの $-\text{CH}_2-$ がシクロヘキシレンで置き換えられた例である。シクロヘキシルメチルは、エチルの $-\text{CH}_2-$ がシクロヘキシレン

で置き換えられた例である。

【0017】

炭素数2～20のアルケニルの例は、エテニル、2-プロペニル、3-ブテニル、5-ヘキセニル、7-オクテニル、10-ウンデセニル、21-ドコセニルなどである。炭素数2～20のアルケニルオキシアルキルの例は、アリルオキシウンデシルである。炭素数1～8のアルキルにおいて1個の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基の例は、2-(3-シクロヘキセニル)エチル、5-(ビシクロヘプテニル)エチル、2-シクロペンテニル、3-シクロヘキセニル、5-ノルボルネン-2-イル、4-シクロオクテニルなどである。

【0018】

式(1)中のRが置換または非置換のアリールである場合の例は、任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよいフェニル、および非置換のナフチルである。ハロゲンの好ましい例は、フッ素、塩素および臭素である。炭素数1～10のアルキルにおいては、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはフェニレンで置き換えられてもよい。即ち、Rが置換または非置換のアリールである場合の好ましい例は、非置換のフェニル、非置換のナフチル、アルキルフェニル、アルキルオキシフェニル、アルケニルフェニル、炭素数1～10のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられた基を置換基として有するフェニル、これらの基において任意の水素がハロゲンで置き換えられた基などである。

【0019】

ハロゲン化フェニルの例は、ペンタフルオロフェニル、4-クロロフェニル、4-ブロモフェニルなどである。アルキルフェニルの例は、4-メチルフェニル、4-エチルフェニル、4-プロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-ペンチルフェニル、4-ヘプチルフェニル、4-オクチルフェニル、4-ノニルフェニル、4-デシルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、2,4,6-トリエチルフェニル、4-(1-メチルエチル)フェニル、4-(1,1-ジメチルエチル)フェニル、4-(2-エチルヘキシル)

フェニル、2, 4, 6-トリス(1-メチルエチル)フェニルなどである。アルキルオキシフェニルの例は、4-メトキシフェニル、4-エトキシフェニル、4-プロポキシフェニル、4-ブトキシフェニル、4-ペンチルオキシフェニル、4-ヘプチルオキシフェニル、4-デシルオキシフェニル、4-オクタデシルオキシフェニル、4-(1-メチルエトキシ)フェニル、4-(2-メチルプロポキシ)フェニル、4-(1, 1-ジメチルエトキシ)フェニルなどである。アルケニルフェニルの例は、4-エテニルフェニル、4-(1-メチルエテニル)フェニル、4-(3-ブテニル)フェニルなどである。

【0020】

炭素数1~10のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられた基を置換基として有するフェニルの例は、4-(2-フェニルエテニル)フェニル、4-フェニルオキシフェニル、3-フェニルメチルフェニル、ビフェニル、ターフェニルなどである。4-(2-フェニルエテニル)フェニルは、エチルフェニルのエチル基において、1個の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられ、もう1個の $-CH_2-$ が $-CH=CH-$ で置き換えられた例である。

【0021】

ベンゼン環の水素の一部がハロゲンで置き換えられ、さらに他の水素がアルキル、アルキルオキシまたはアルケニルで置き換えられたフェニルの例は、3-クロロ-4-メチルフェニル、2, 5-ジクロロ-4-メチルフェニル、3, 5-ジクロロ-4-メチルフェニル、2, 3, 5-トリクロロ-4-メチルフェニル、2, 3, 6-トリクロロ-4-メチルフェニル、3-ブロモ-4-メチルフェニル、2, 5-ジブロモ-4-メチルフェニル、3, 5-ジブロモ-4-メチルフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-メチルフェニル、3-クロロ-4-メトキシフェニル、3-ブロモ-4-メトキシフェニル、3, 5-ジブロモ-4-メトキシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-メトキシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-エトキシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-プロポキシフェニル、4-エテニル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニルなどである。

【0022】

次に、式(1)中のRが置換または非置換のアリールアルキルである場合の例

を挙げる。アリアルアルキルのアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。アリアルアルキルの好ましい例はフェニルアルキルである。このとき、アルキレンの好ましい炭素数は1～12であり、より好ましい炭素数は1～8である。非置換のフェニルアルキルの例は、フェニルメチル、2-フェニルエチル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル、5-フェニルペンチル、6-フェニルヘキシル、11-フェニルウンデシル、1-フェニルエチル、2-フェニルプロピル、1-メチル-2-フェニルエチル、1-フェニルプロピル、3-フェニルブチル、1-メチル-3-フェニルプロピル、2-フェニルブチル、2-メチル-2-フェニルプロピル、1-フェニルヘキシルなどである。

【0023】

フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数1～12のアルキルで置き換えられてもよい。この炭素数1～12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。フェニルの任意の水素がフッ素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、4-フルオロフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルメチル、2-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)エチル、3-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)プロピル、2-(2-フルオロフェニル)プロピル、2-(4-フルオロフェニル)プロピルなどである。

【0024】

ベンゼン環の任意の水素が塩素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、4-クロロフェニルメチル、2-クロロフェニルメチル、2, 6-ジクロロフェニルメチル、2, 4-ジクロロフェニルメチル、2, 3, 6-トリクロロフェニルメチル、2, 4, 6-トリクロロフェニルメチル、2, 4, 5-トリクロロフェニルメチル、2, 3, 4, 6-テトラクロロフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタクロロフェニルメチル、2-(2-クロロフェニル)エチル、2-(4-クロロフェニル)エチル、2-(2, 4, 5-クロロフェニル)エチル、2

ー (2, 3, 6-クロロフェニル) エチル、3- (3-クロロフェニル) プロピル、3- (4-クロロフェニル) プロピル、3- (2, 4, 5-トリクロロフェニル) プロピル、3- (2, 3, 6-トリクロロフェニル) プロピル、4- (2-クロロフェニル) ブチル、4- (3-クロロフェニル) ブチル、4- (4-クロロフェニル) ブチル、4- (2, 3, 6-トリクロロフェニル) ブチル、4- (2, 4, 5-トリクロロフェニル) ブチル、1- (3-クロロフェニル) エチル、1- (4-クロロフェニル) エチル、2- (4-クロロフェニル) プロピル、2- (2-クロロフェニル) プロピル、1- (4-クロロフェニル) ブチルなどである。

【0025】

フェニルの任意の水素が臭素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、2-ブロモフェニルメチル、4-ブロモフェニルメチル、2, 4-ジブロモフェニルメチル、2, 4, 6-トリブロモフェニルメチル、2, 3, 4, 5-テトラブロモフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタブロモフェニルメチル、2- (4-ブロモフェニル) エチル、3- (4-ブロモフェニル) プロピル、3- (3-ブロモフェニル) プロピル、4- (4-ブロモフェニル) ブチル、1- (4-ブロモフェニル) エチル、2- (2-ブロモフェニル) プロピル、2- (4-ブロモフェニル) プロピルなどである。

【0026】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルの例は、2-メチルフェニルメチル、3-メチルフェニルメチル、4-メチルフェニルメチル、4-ドデシルフェニルメチル、(, 5-ジメチルフェニルメチル、2- (4-メチルフェニル) エチル、2- (3-メチルフェニル) エチル、2- (2, 5-ジメチルフェニル) エチル、2- (4-エチルフェニル) エチル、2- (3-エチルフェニル) エチル、1- (4-メチルフェニル) エチル、1- (3-メチルフェニル) エチル、1- (2-メチルフェニル) エチル、2- (4-メチルフェニル) プロピル、2- (2-メチルフェニル) プロピル、2- (4-エチルフェニル) プロピル、2- (2-エチルフェニル) プロピル、2- (2, 3-ジメチルフェニル) プロピル、2- (2, 5-ジメチルフェニル

) プロピル、2-(3, 5-ジメチルフェニル) プロピル、2-(2, 4-ジメチルフェニル) プロピル、2-(3, 4-ジメチルフェニル) プロピル、2-(2, 5-ジメチルフェニル) ブチル、4-(1-メチルエチル) フェニルメチル、2-(4-(1, 1-ジメチルエチル) フェニル) エチル、2-(4-(1-メチルエチル) フェニル) プロピル、2-(3-(1-メチルエチル) フェニル) プロピルなどである。

【0027】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の水素がフッ素で置き換えられた場合の例は、3-トリフルオロメチルフェニルメチル、2-(4-トリフルオロメチルフェニル) エチル、2-(4-ノナフルオロブチルフェニル) エチル、2-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル) エチル、2-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル) エチル、1-(3-トリフルオロメチルフェニル) エチル、1-(4-トリフルオロメチルフェニル) エチル、1-(4-ノナフルオロブチルフェニル) エチル、1-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル) エチル、1-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル) エチル、2-(4-ノナフルオロブチルフェニル) プロピル、1-メチル-1-(4-ノナフルオロブチルフェニル) エチル、2-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル) プロピル、1-メチル-1-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル) エチル、2-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル) プロピル、1-メチル-1-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル) エチルなどである。

【0028】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の $-CH_2-$ が $-CH=CH-$ で置き換えられた場合の例は、2-(4-エテニルフェニル) エチル、1-(4-エテニルフェニル) エチル、1-(2-(2-プロペニル) フェニル) エチルなどである。ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられた場合の例は、4-メトキシフェニルメチル、3-メトキシフェニルメチル、4-エ

トキシフェニルメチル、2-(4-メトキシフェニル)エチル、3-(4-メトキシフェニル)プロピル、3-(2-メトキシフェニル)プロピル、3-(3,4-ジメトキシフェニル)プロピル、11-(4-メトキシフェニル)ウンデシル、1-(4-メトキシフェニル)エチル、(3-メトキシメチルフェニル)エチル、3-(2-ノナデカフルオロデセニルオキシフェニル)プロピルなどである。

【0029】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1~12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の $-CH_2-$ の1つがシクロアルキレンで置き換えられた場合の例は、もう1つの $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられた場合も含めて例示すると、シクロペンチルフェニルメチル、シクロペンチルオキシフェニルメチル、シクロヘキシルフェニルメチル、シクロヘキシルフェニルエチル、シクロヘキシルフェニルプロピル、シクロヘキシルオキシフェニルメチルなどである。ベンゼン環の任意の水素が炭素数1~12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の $-CH_2-$ の1つがフェニレンで置き換えられた場合の例は、もう1つの $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられた場合も含めて例示すると、2-(4-フェノキシフェニル)エチル、2-(4-フェノキシフェニル)プロピル、2-(2-フェノキシフェニル)プロピル、4-ビフェニリルメチル、3-ビフェニリルエチル、4-ビフェニリルエチル、4-ビフェニリルプロピル、2-(2-ビフェニリル)プロピル、2-(4-ビフェニリル)プロピルなどである。

【0030】

ベンゼン環の少なくとも2つの水素が異なる基で置き換えられたフェニルアルキルの例は、3-(2,5-ジメトキシ-3,4,6-トリメチルフェニル)プロピル、3-クロロ-2-メチルフェニルメチル、4-クロロ-2-メチルフェニルメチル、5-クロロ-2-メチルフェニルメチル、6-クロロ-2-メチルフェニルメチル、2-クロロ-4-メチルフェニルメチル、3-クロロ-4-メチルフェニルメチル、2,3-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、2,5-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、3,5-ジクロロ-4-メチルフェニル

メチル、2, 3, 5-トリクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 4, 6-テトラクロロ-5-メチルフェニルメチル、2, 3, 4, 5-テトラクロロ-6-メチルフェニルメチル、4-クロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2-クロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 4-ジクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 6-ジクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 4, 6-トリクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、3-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、4-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、5-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、6-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、3-ブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3-ジブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5-トリブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5, 6-テトラブロモ-4-メチルフェニルメチル、11-(3-クロロ-4-メトキシフェニル)ウンデシルなどである。

【0031】

そして、フェニルアルキル中のフェニルの最も好ましい例は、非置換のフェニル、並びに置換基としてフッ素、炭素数1~4のアルキル、エテニルおよびメトキシの少なくとも1つを有するフェニルである。

【0032】

アルキレンの $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられたフェニルアルキルの例は、3-フェノキシプロピル、1-フェニルエテニル、2-フェニルエテニル、3-フェニル-2-プロペニル、4-フェニル-4-ペンテニル、13-フェニル-12-トリデセニル、フェニルシクロヘキシル、フェノキシシクロヘキシルなどである。ベンゼン環の水素がフッ素またはメチルで置き換えられたフェニルアルケニルの例は、4-フルオロフェニルエテニル、2, 3-ジフルオロフェニルエテニル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルエテニル、4-メチルフェニルエテニルなどである。

【0033】

Rの最も好ましい例は、フェニル、ハロゲン化フェニル、少なくとも1つのメチルを有するフェニル、メトキシフェニル、ナフチル、フェニルメチル、フェニ

ルエチル、フェニルブチル、2-フェニルプロピル、1-メチル-2-フェニルエチル、ペンタフルオロフェニルプロピル、4-エチルフェニルエチル、3-エチルフェニルエチル、4-(1,1-ジメチルエチル)フェニルエチル、4-エテニルフェニルエチル、1-(4-エテニルフェニル)エチル、4-メトキシフェニルプロピル、およびフェノキシプロピルである。

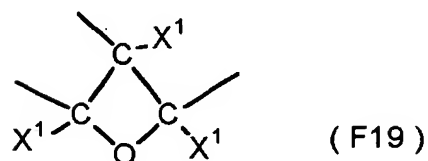
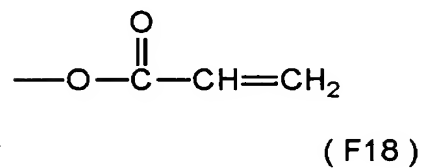
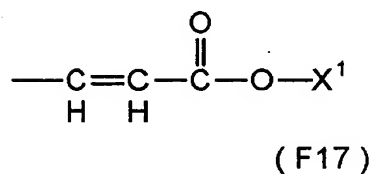
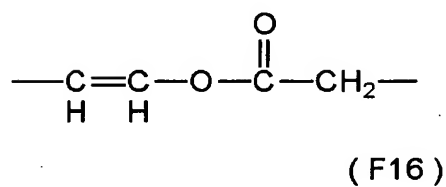
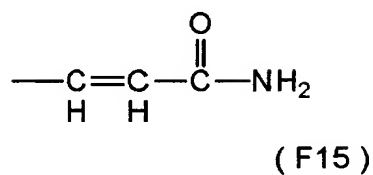
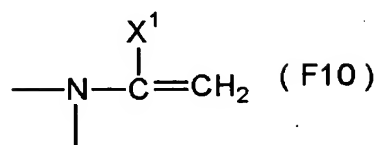
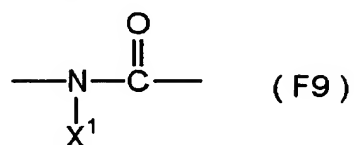
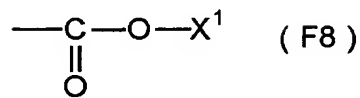
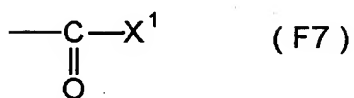
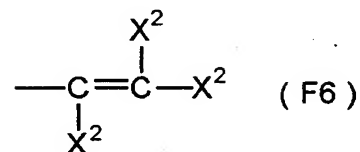
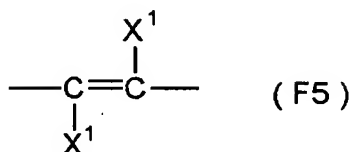
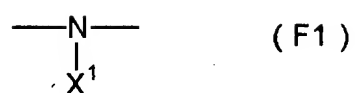
【0034】

次に、化合物(3)について説明する。式(3)中のXは、水素、塩素、官能基または官能基を有する基である。好ましい化合物(3)は、トリクロロシラン、テトラクロロシラン、アセトキシエチルトリクロロシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン、アリルトリクロロシラン、5-ビシクロヘプテニルトリクロロシラン、2-ブロモエチルトリクロロシラン、ブロモフェニルトリクロロシラン、3-ブロモプロピルトリクロロシラン、1,1-ブロモウンデシルトリクロロシラン、2-(メトキシカルボニル)エチルトリクロロシラン、1-クロロエチルトリクロロシラン、2-クロロエチルトリクロロシラン、1-クロロ-2-メチルアリルトリクロロシラン、2-(クロロメチル)アリルトリクロロシラン、クロロメチルフェネチルトリクロロシラン、p-クロロメチルフェニルトリクロロシラン、クロロメチルトリクロロシラン、クロロフェニルトリクロロシラン、3-クロロプロピルトリクロロシラン、2-(4-クロロスルフォニルフェニル)エチルトリクロロシラン、3-シアノブチルトリクロロシラン、2-シアノエチルトリクロロシラン、3-シアノプロピルトリクロロシラン、2-(3-シクロヘキセニル)エチルトリクロロシラン、3-シクロヘキセニルトリクロロシラン、4-シクロオクテニルトリクロロシラン、1,2-ジブロモエチルトリクロロシラン、1,2-ジクロロエチルトリクロロシラン、ジクロロメチルトリクロロシラン、ジクロロフェニルトリクロロシラン、5-ヘキセニルトリクロロシラン、メタクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン、3-(p-メトキシフェニル)プロピルトリクロロシラン、7-オクテニルトリクロロシラン、3-フェノキシプロピルトリクロロシラン、トリクロロメチルトリクロロシラン、2-[2-(トリクロロシリル)エチル]ピリジン、4-[2-(トリクロロシリル)エチル]ピリジン、ビニルトリクロロシランなどである。

【0035】

これらの化合物を用いることにより、官能基または官能基を有する基が導入されたシルセスキオキサン誘導体を合成することができる。式(2)中のXは、本質的には式(3)中のXと同一である。即ち、水素、塩素、および上記の化合物(3)における官能基などである。しかしながら、PSQ誘導体(2)とした後に、これらの水素、塩素、または上記の官能基を利用して他の官能基にすることが可能である。例えば、式(2)中のXに塩素、臭素またはヨウ素が含まれていれば、このシルセスキオキサン誘導体をアセトン希薄溶液にした後、過塩素酸銀を加えることによって前記のハロゲンをアルコールに変換できる。室温で数時間反応させたのち、濾過により塩化銀を取り除いてから減圧下でアセトンを除くことにより生成物を得ることができる。また、テトラクロロシランを用いる場合には、反応性のシリルクロライドが導入される。これに2当量のホスフィンイミンを反応させれば、Wittig反応試薬を得ることができる。公知の技術により、さらに他の官能基へ変換することも可能である。他の官能基の例を次に示す。

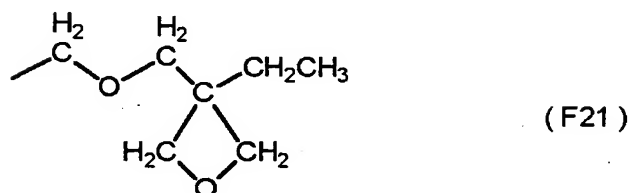
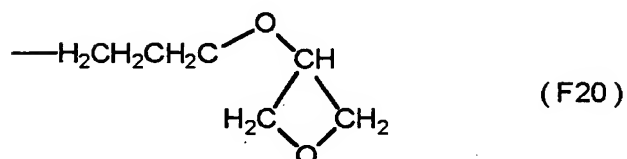
【0036】



【0037】

これらの式において、 X^1 は独立して水素または反応性を有しない置換基であ

り、 X^2 は独立してフッ素、塩素、臭素または反応性を有しない置換基であり、 X^3 は官能性の有機ケイ素基である。オキセタン環 (F 1 9) の具体例を次に示す。



【 0 0 3 8 】

重合性の基を有する P S Q 誘導体 (2) は、幾つかの方法で重合させることができる。例えば、フリーラジカル触媒によるラジカル重合法、メチルリチウムまたはブチルリチウムのような金属アルキルを用いるアニオン重合法、アルミニウムクロライドや三塩化臭素のような L E W I S 酸を用いるカチオン重合法などである。チーグラナッタ触媒を用いるメタルイニシエーティッド重合法を利用することもできる。P S Q 誘導体 (2) と他の重合性化合物との混合物を重合させれば、共重合体を得られる。このとき、共重合体中の式 (2) に基づく繰り返し単位の構成は、ランダム、ブロック、交互、グラフトなどのいずれであってもよい。P S Q 誘導体 (2) をあらかじめ形成されたポリマー鎖に結合させて、グラフト共重合を行うことができる。例えば、式 (2) において X が H のシルセスキオキサン誘導体と、末端にビニル基を有するポリマーとのグラフト共重合は、テトラヒドロフラン (T H F) 中で、ハイドロシリレーション触媒 (例えば、K A R S T E D 触媒、S P E I R 触媒、ヘキサクロロプラチニック酸など) の存在下、数時間で行うことができる。

【 0 0 3 9 】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定され

ない。なお、実施例中の化学式において、Phはフェニルである。

実施例 1

<化合物(1)の合成>

還流冷却器、温度計、滴下漏斗を取り付けた内容積1リットルの4つ口フラスコに、フェニルトリメトキシシラン(99g)、水酸化ナトリウム(10g)、2-プロパノール(500ml)を仕込んだ。マグネチックスターラーで攪拌しながら、室温下でイオン交換水(11g)を約2分間で滴下した。その後、2-プロパノールが還流する温度までオイルバスにより加熱した。還流開始から1.5時間攪拌を継続して反応を完結させた。その後、フラスコをオイルバスより引き上げ、室温で1晩静置して、生成物を完全に析出させた。孔径0.1 μ mのメンブランフィルターを備えた加圧濾過器を用いて、析出した生成物を濾過した。次いで、得られた固形物を2-プロパノールで1回洗浄し、減圧乾燥機にて70℃、4時間乾燥を行い、66gの白色粉末状の固形物を得た。

【0040】

実施例 2

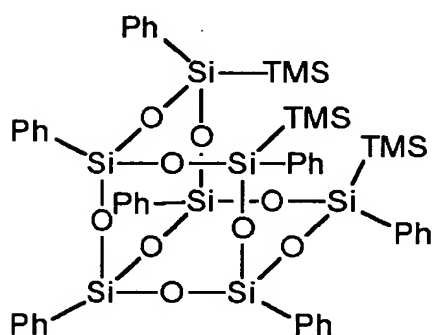
<化合物(1)の構造確認>

滴下漏斗、還流冷却器、温度計を取り付けた内容積50ミリリットルの4つ口フラスコに、上記の白色粉末状の固形物(1.2g)、テトラヒドロフラン(12g)、トリエチルアミン(1.8g)を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、室温でクロロトリメチルシラン(2.3g)を約1分間で滴下した。滴下終了後、室温で更に3時間攪拌を継続して反応を完結させた。ついで、純水(10g)を投入して、副成した塩化ナトリウムを溶解し、未反応のクロロトリメチルシランを加水分解した。このようにして得られた反応混合物を分液漏斗に移して有機層と水層とに分離し、得られた有機層をイオン交換水を用いて洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返した。この有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して、1.2gの白色粉末状の固形物を得た。

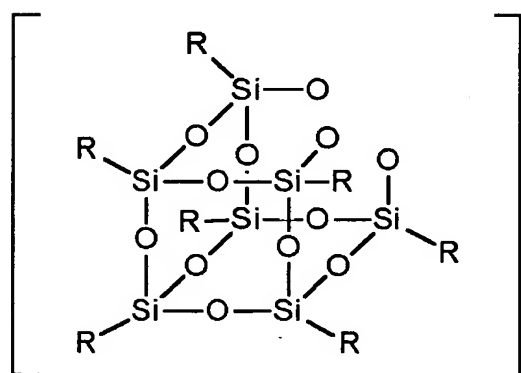
【0041】

得られた白色粉末状の固形物を用いて、ゲルパーミエーションクロマトグラフ

ィー (GPC)、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ 、IR 分析により、構造解析を行った。GPCチャートから白色粉末状の固形物は単分散性を示し、その分子量はポリスチレン換算で重量平均分子量 900、純度 98 重量%であることが確認された。 $^1\text{H-NMR}$ チャートから、フェニル基とトリメチルシリル基が 7 : 3 の積分比で存在することが確認された。 $^{29}\text{Si-NMR}$ チャートから、フェニル基を有し T 構造に由来するピークが 1 : 3 : 3 の比で 3 つ、トリメチルシリル基に由来するピークが 11.66 ppm に 1 つ存在することが確認された。KBr 錠剤法により測定した IR スペクトルから、得られた白色粉末状の固形物のスペクトルは、 1430 , 1590 cm^{-1} に Si-Ph の変角振動、 $1960 \sim 1760\text{ cm}^{-1}$ に置換ベンゼン環の倍振動、 $1200 \sim 950\text{ cm}^{-1}$ に Si-O-Si の伸縮振動、 1250 cm^{-1} に Si-CH₃ の振動にそれぞれ帰属される吸収が確認され、式 (b) の構造を支持していた。従って、トリメチルシリル化される前の化合物は、式 (1-1) の構造であると判断される。



(b)



• 3Na

(1-1)

式 (b) 中の TMS はトリメチルシリルである。

【0042】

実施例3

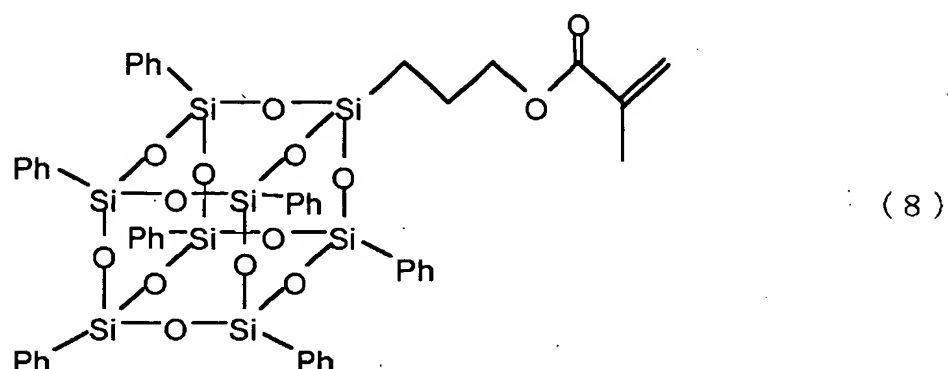
＜3-（メタクリロイルオキシ）プロピル基の導入＞

滴下漏斗、還流冷却器、温度計を取り付けた内容積300ミリリットルの3つ口フラスコに、実施例1で合成した化合物（1-1）（10g）、テトラヒドロフラン（200ml）、トリエチルアミン（1.5g）を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、室温で3-（メタクリロイルオキシ）プロピルトリクロロシラン（3.9g）を滴下した。滴下終了後、室温で更に1時間攪拌を継続して反応を完結させた。ついで、純水（50g）を投入して、副成した塩化ナトリウムを溶解し、未反応の3-（メタクリロイルオキシ）プロピルトリクロロシランを加水分解した。分液操作によって得られた有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して粗製物を得た。これを酢酸エチルで再結晶し、乾燥して白色粉末状の固形物（6.6g）を得た。

【0043】

得られた白色粉末状の固形物について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）、 ^1H -NMR、 ^{29}Si -NMR、IR分析、マススペクトルにより、構造解析を行った結果は次のとおりであった。GPCから白色粉末状の固形物は単分散であり、その分子量はポリスチレン換算で重量平均分子量800（未補正）で純度99%であることが確認された。 ^1H -NMRチャートから、フェニルとメタクリロイルオキシの末端二重結合との積分比が35：2で存在することが確認された。 ^{29}Si -NMRチャートから、3-（メタクリロイルオキシ）プロピル基を有するT構造とフェニル基を有するT構造に由来するピークが1：4：3の比で3種類存在することが確認された。KBr錠剤法により測定したIRスペクトルから、得られた白色粉末状の固形物のスペクトルは、1430, 1590 cm^{-1} にSi-Phの変角振動、1960～1760 cm^{-1} に置換ベンゼン環の倍振動、1200～950 cm^{-1} にSi-O-Siの伸縮振動、1720 cm^{-1} にC=Oの振動、1640, 1450 cm^{-1} にC=Cの振動にそれぞれ帰属される吸収が確認された。マススペクトルより、 m/z 10

82の親イオンピークが確認された。これらのデータにより、式(8)で示される構造が支持された。



【0044】

実施例4

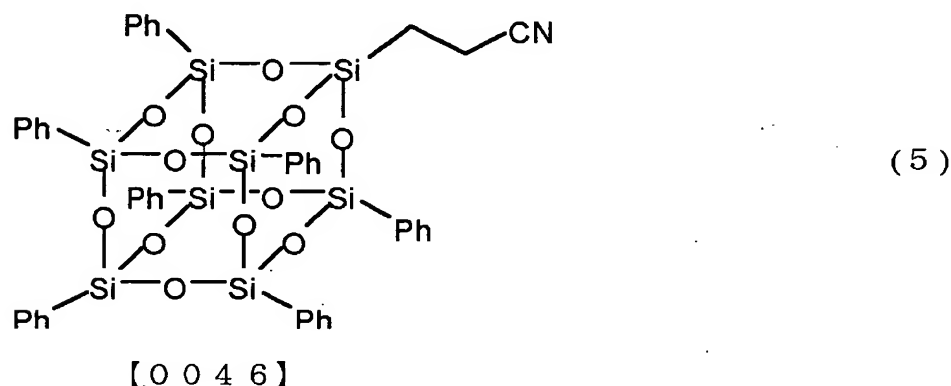
<シアノエチル基の導入>

滴下漏斗、還流冷却器、温度計を取り付けた内容積300ミリリットルの3つ口フラスコに、実施例1で合成した化合物(1-1)(10g)、テトラヒドロフラン(200ml)、トリエチルアミン(1.5g)を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、室温でシアノエチルトリクロロシラン(2.8g)を滴下した。滴下終了後、室温で更に1時間攪拌を継続して反応を完結させた。ついで、純水(50g)を投入して、副成した塩化ナトリウムを溶解し、未反応のシアノエチルトリクロロシランを加水分解した。分液操作によって得られた有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して粗製物を得た。これをメタノールで洗浄し、乾燥して白色粉末状の固形物(6.1g)を得た。

【0045】

得られた白色粉末状の固形物について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)、¹H-NMR、²⁹Si-NMRにより、構造解析を行った結果は次のとおりであった。GPCから白色粉末状の固形物は単分散であり、その分子量はポリスチレン換算で重量平均分子量730(未補正)で純度99%であることが確認された。¹H-NMRチャートから、フェニル基とシアノエチル基

のエチレン基との積分比が35:2の存在することが確認された。 $^{29}\text{Si-NMR}$ チャートから、シアノエチル基を有するT構造とフェニル基を有するT構造に由来するピークが1:4:3の比で3種類存在することが確認された。これらのデータは式(5)の構造を示唆している。



実施例5

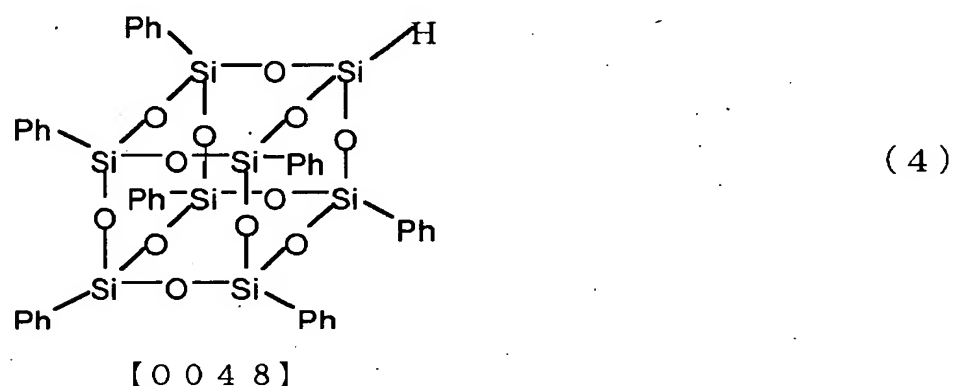
<Si-H基の導入>

滴下漏斗、還流冷却器、温度計を取り付けた内容積300ミリリットルの3つ口フラスコに、実施例1で合成した化合物(1-1)(10g)、テトラヒドロフラン(200ml)、トリエチルアミン(1.5g)を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、室温でトリクロロシラン(2g)を滴下した。滴下終了後、室温で更に1時間攪拌を継続して反応を完結させた。ついで、純水(50g)を投入して、副成した塩化ナトリウムを溶解し、未反応のトリクロロシランを加水分解した。分液操作によって得られた有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して粗製物を得た。これをアセトンで再結晶し、乾燥して白色粉末状の固形物(5g)を得た。

【0047】

得られた白色粉末状の固形物について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ 、IR分析、マススペクトルにより、構造解析を行った結果は次のとおりであった。GPCから白色粉末状の固形物は単分散であり、その分子量はポリスチレン換算で重量平均分子量750

(未補正)で純度95%であることが確認された。 ^1H -NMRチャートから、フェニル基と水素基との積分比が35:1で存在することが確認された。 ^{29}Si -NMRチャートから、水素基を有するT構造とフェニル基を有するT構造に由来するピークが1:4:3の比で3種類存在することが確認された。KBr錠剤法により測定したIRスペクトルから、得られた白色粉末状の固形物のスペクトルは、 1430 , 1590 cm^{-1} にSi-Phの変角振動、 $1960\sim 1760\text{ cm}^{-1}$ に置換ベンゼン環の倍振動、 $1200\sim 950\text{ cm}^{-1}$ にSi-O-Siの伸縮振動、 2260 cm^{-1} にSi-Hの振動にそれぞれ帰属される吸収が確認された。マスマスペクトルより、 m/z 956の親イオンピークが確認された。これらのデータは式(4)の構造を示唆している。



実施例 6

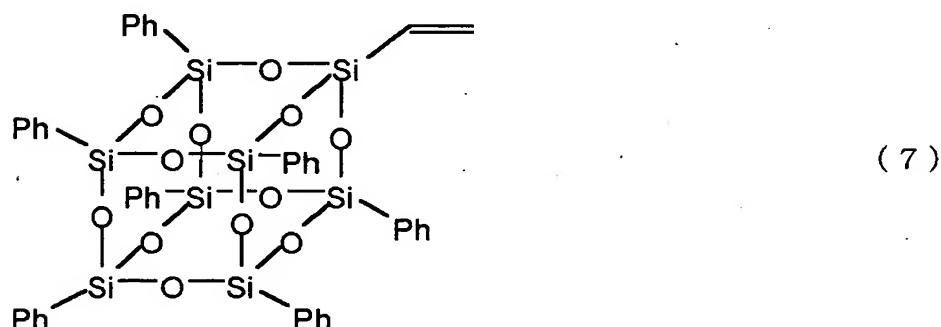
<ビニル基の導入>

滴下漏斗、還流冷却器、温度計を取り付けた内容積300ミリリットルの3つ口フラスコに、実施例1で合成した化合物(1-1)(10g)、テトラヒドロフラン(200ml)、トリエチルアミン(1.5g)を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、室温でビニルトリクロロシラン(2.4g)を滴下した。滴下終了後、室温で更に1時間攪拌を継続して反応を完結させた。ついで、純水(50g)投入して、副成した塩化ナトリウムを溶解し、未反応のビニルトリクロロシランを加水分解した。分液操作によって得られた有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して粗製物を得た。これを再結晶後、乾燥して白色粉末

状の固形物（6 g）を得た。

【0049】

得られた白色粉末状の固形物について、 ^1H -NMR、 ^{29}Si -NMR、IR分析、マスペクトルにより、構造解析を行った結果は次のとおりであった。 ^1H -NMRチャートから、フェニル基とビニル基の末端二重結合との積分比が35：2で存在することが確認された。 ^{29}Si -NMRチャートから、ビニル基を有するT構造とフェニル基を有するT構造に由来するピークが1：4：3の比で3種類存在することが確認された。これらのデータは式（7）の構造を示唆している。



【0050】

実施例7

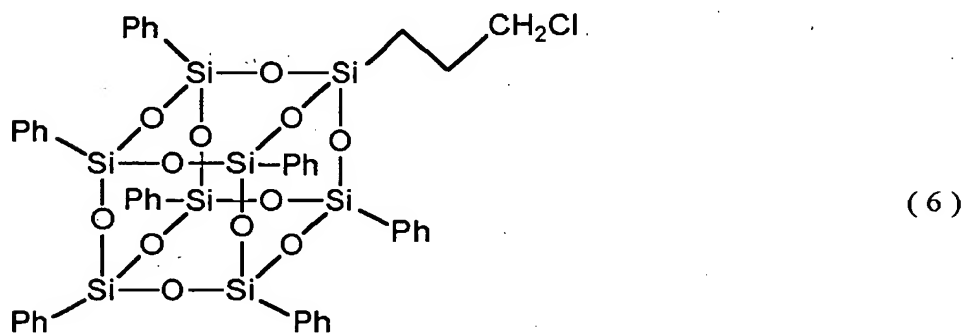
<3-クロロプロピル基の導入>

滴下漏斗、還流冷却器、温度計を取り付けた内容積300ミリリットルの3つ口フラスコに、実施例1で合成した化合物（1-1）（10 g）、テトラヒドロフラン（200 ml）、トリエチルアミン（1.5 g）を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、室温で3-クロロプロピルトリクロロシラン（3.2 g）を滴下した。滴下終了後、室温で更に1時間攪拌を継続して反応を完結させた。ついで、純水（50 g）を投入して、副成した塩化ナトリウムを溶解し、未反応の3-クロロプロピルトリクロロシランを加水分解した。分液操作によって得られた有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して粗製物を得た。これを

メタノールで洗浄後、酢酸エチルで再結晶し、乾燥して白色粉末状の固形物（6.3 g）を得た。

【0051】

得られた白色粉末状の固形物について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）、 ^1H -NMR、 ^{29}Si -NMRにより、構造解析を行った結果は次のとおりであった。GPCから白色粉末状の固形物は単分散であり、その分子量はポリスチレン換算で重量平均分子量740（未補正）で純度99%であることが確認された。 ^1H -NMRチャートから、フェニル基と3-クロロプロピル基のエチレン基との積分比が3.5 : 2で存在することが確認された。 ^{29}Si -NMRチャートから、3-クロロプロピル基を有するT構造とフェニル基を有するT構造に由来するピークが1 : 4 : 3の比で3種類存在することが確認された。これらのデータは式（6）の構造を示唆している。

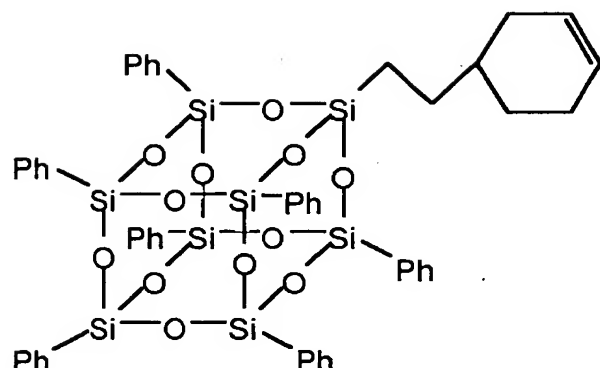


【0052】

実施例 8

<3-シクロヘキセニルエチル基の導入>

実施例 1 と全く同様にして合成される化合物（1-1）と 2-（3-シクロヘキセニル）エチルトリクロロシランとを、実施例 3 に準じて反応させることにより、式（9）で示される化合物を合成することができる。



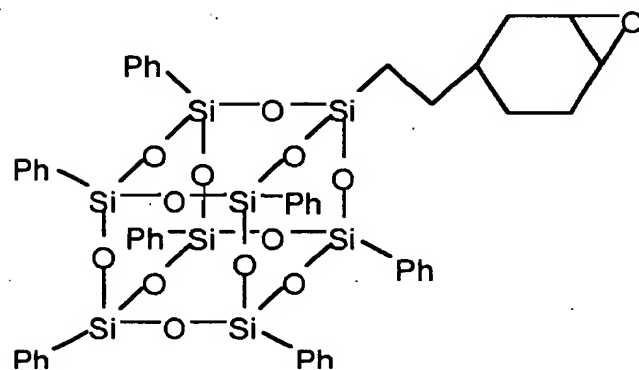
(9)

【0053】

実施例 9

< 3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル基の導入 >

実施例 8 で合成される化合物を用い、J. Polym. Sci. PartA:Polym. Chem., 1997, 35(3), 407 に記載の方法を準用すれば、式 (10) で示され化合物を合成することができる。



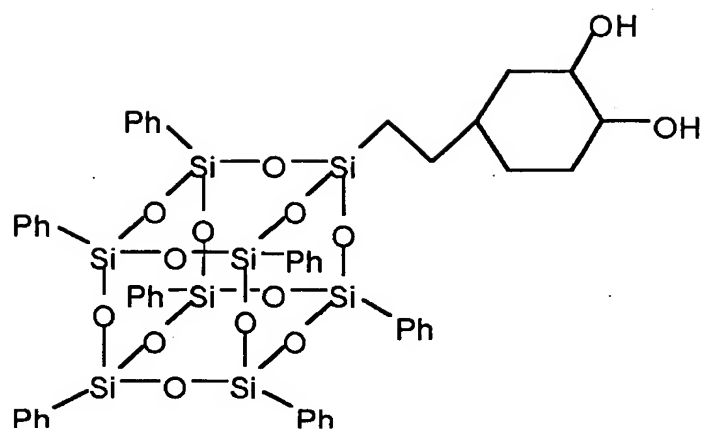
(10)

【0054】

実施例 10

< 3, 4-ジヒドロキシシクロヘキシルエチル基の導入 >

実施例 9 で合成される化合物を用い、Toxicol. Environ. Chem., 1996, 57(1-4), 153 に記載の方法を準用すれば、式 (11) で示される化合物を合成することができる。



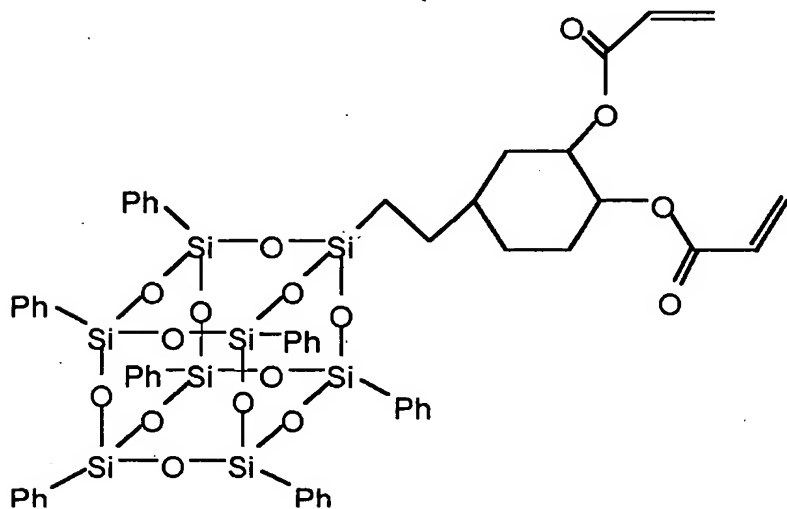
(11)

【0055】

実施例 11

＜3, 4-ジアクリロイルオキシシクロヘキシルエチル基の導入＞

実施例 10 で得られる化合物に、塩化メチレン、アクリル酸、4-ジメチルアミノピリミジンを加え、室温で攪拌する。ついで、塩化メチレンに溶解した N, N-ジシクロヘキシルカルボジイミドを加え、室温で 3 日間攪拌したのちジエチルエーテルを加えて、ジシクロヘキシル尿素を濾別する。濾液に飽和食塩水を加えて攪拌したのち、分液して有機層を分離する。この有機層を塩酸および飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で順次洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥する。この有機層から、溶剤を減圧下で溜去することによって、式 (12) で示される化合物を合成することができる。



(12)

【0056】

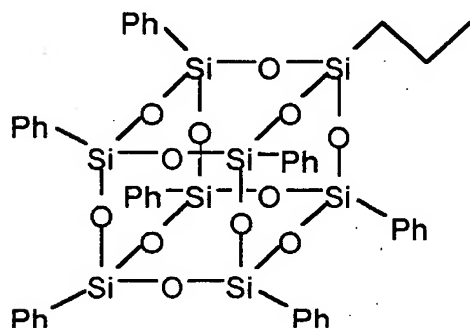
実施例 12

<n-プロピル基の導入(1)>

滴下ロート、還流冷却器、温度計を取り付けた内容積100ミリリットルの四つ口フラスコに、実施例1で得られた化合物(1-1)(1.0g)、テトラヒドロフラン(20ml)、トリエチルアミン(0.12g)を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、n-プロピルトリクロロシラン(0.213g)を滴下した。滴下終了後、室温で更に1時間攪拌を継続して反応を終了させた。次いで、イオン交換水(20g)を投入して、副成した塩化ナトリウムを溶解し、未反応のn-プロピルトリクロロシランを加水分解した。分液操作によって得られた有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して粗製物を得た。これをトルエンから再結晶し、乾燥して白色粉末状の固形物(0.49g)を得た。仕込み量から計算した収率は4.9%であった。

【0057】

得られた白色粉末状の固形物について、GPCおよび $^1\text{H-NMR}$ により分析を行った結果、GPCチャートより、ポリスチレン換算で重量平均分子量686(未補正)であり、純度99%以上であることが確認された。 $^1\text{H-NMR}$ チャートより、フェニル基とn-プロピル基が7:1の比で存在することが確認された。これらのデータから、得られた白色粉末状の固形物が式(13)の構造を有することが確認された。



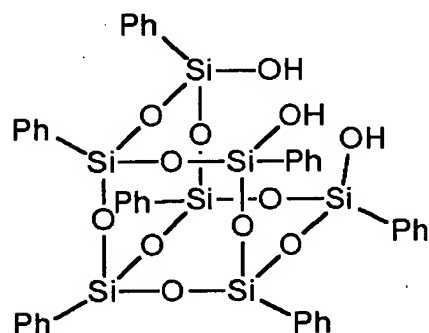
(13)

【0058】

比較例 1

<n-プロピル基の導入(2)>

化合物(1-1)に替えて、ハイブリッドプラスチック(Hybrid Plastics)社製の式(a-1)で示される化合物を0.93g使用した以外は、実施例12に準拠した方法で、n-プロピル基の導入を試みた。しかし、実施例12で得られたような固形物が得られなかった。



(a-1)

【0059】

【発明の効果】

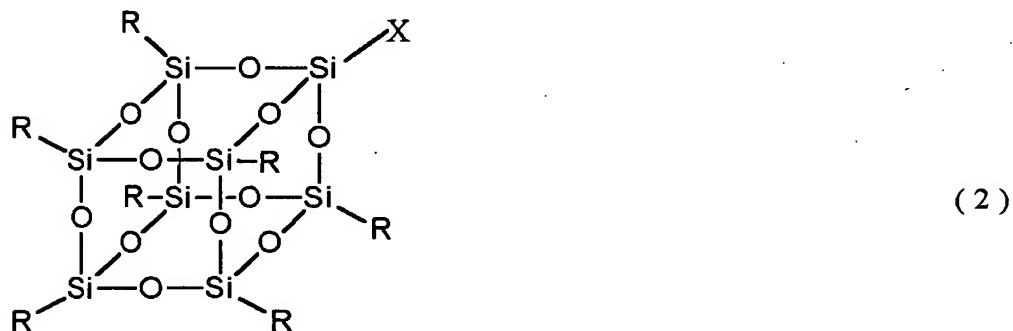
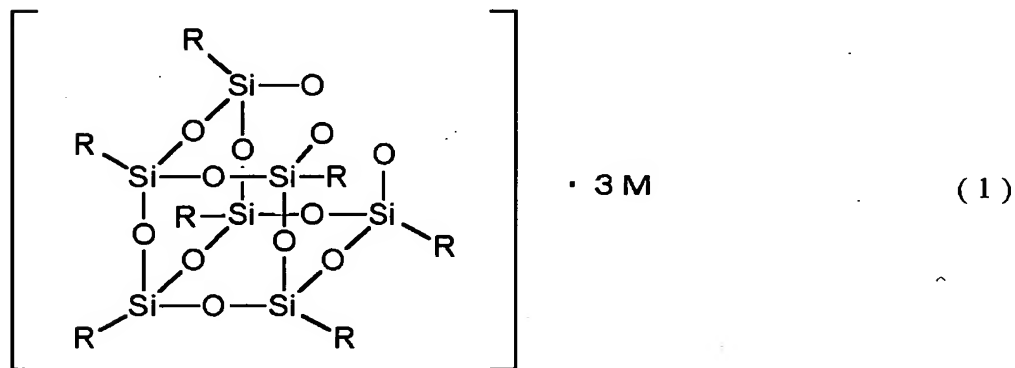
本発明により、式(2)で示される官能基含有シルセスキオキサン誘導体を容易に高収率で容易に製造できる方法が提供される。また、本発明の新規な官能基含有シルセスキオキサン誘導体は、種々の方法により容易に汎用樹脂へ導入することができるので、従来の樹脂の耐熱性・耐光性・耐水性・伸張特性等の改質のための反応中間原料として極めて有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 官能基を有するシルセスキオキサン誘導体の製造方法として、 $\text{Si}-\text{OH}$ を有するシルセスキオキサン誘導体を用いる方法が知られている。しかしこの原料を製造することが容易でなく、また官能基を導入するためにクロロシランを用いると、副成塩化水素を処理しなければならない。本発明の目的は、このような従来技術の問題点を解決することである。

【解決手段】 式（１）で示されるケイ素化合物を用いることを特徴とする式（２）で示されるシルセスキオキサン誘導体の製造方法。式（１）において、７個の R は、水素、アルキル、置換または非置換のアリール、および置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基であり、 M はアルカリ金属原子である。式（２）において、 R は式（１）中の R と同一であり、 X は水素、塩素、官能基、または官能基を有する基である。



【選択図】 なし。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002071]

1. 変更年月日	1990年 8月23日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号
氏 名	チッソ株式会社